

AMMONIA GAS SENSOR, ITS MANUFACTURE, AND AMMONIA GAS SENSING METHOD

Patent Number: JP10221286
Publication date: 1998-08-21
Inventor(s): DON HYON YUN; GYU JON I; CHORU HAN KON; HYON KI HON; SUN YORU KIM
Applicant(s): LG ELECTRON INC
Requested Patent: ☐ JP10221286
Application Number: JP19980011125 19980123
Priority Number(s):
IPC Classification: G01N27/12
EC Classification:
Equivalents: JP2946090B2, ☐ KR236334

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To sense low-concentration ammonia gas at excellent sensitivity by forming the first sense section containing an Fe oxide and the second sense section added with a catalyst material in the fixed regions on the first and second electrode sections respectively.

SOLUTION: The first and second electrodes 12, 13 are formed in a fixed region on the surface of a substrate 11, the first sense section 14 is formed in a fixed region including one portion of the first electrode 12 on the surface of the substrate 11, and the second sense section 15 is formed in a fixed region including one portion of the second electrode 13. The first sense section 14 is made of SnO₂, WO₃, Fe oxide, and the second sense section 15 is made of SnO₂, WO₃, Pt. The first sense section 14 is made of the sensing materials sensitively reacting to ammonia gas, and the second sense section 15 is made of the sensing materials reacting to the gases other than ammonia gas. A voltage is applied to a heater 16 formed on the back face of the substrate 11 to heat the substrate 11, the resistance values of the first and second sense sections 14, 15 against various gases are measured, and the existence of ammonia is judged based on the compared values of these resistance values.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-221286

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月21日

(51) IntCl.⁸

G 0 1 N 27/12

識別記号

F I

G 0 1 N 27/12

B

C

M

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-11125

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月23日

(31) 優先権主張番号 2 2 5 3 / 1 9 9 7

(32) 優先日 1997年 1月27日

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 590001669

エルジー電子株式会社

大韓民国, ソウル特別市永登浦区汝矣島洞
20

(72) 発明者 ドン・ヒョン・ユン

大韓民国・キョンギード・アンヤン・シ・
ドンアン・ク・ピサン 3・ードン・279・ハ
ナム アパートメント ガー208

(72) 発明者 ギュ・ジョン・イ

大韓民国・ソウル・ソチョーク・バンボ 4
ードン・(番地なし)・ミド アパートメ
ント 309-601

(74) 代理人 弁理士 山川 政樹

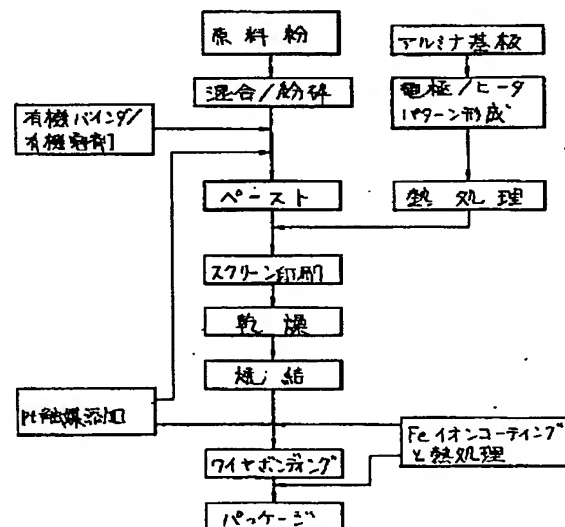
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アンモニアガスセンサ、その製造方法及びアンモニアガス感知方法

(57) 【要約】

【課題】 低濃度アンモニアガスを感知できる優れた感度を有するアンモニアガスセンサとその製造方法及びアンモニアガス感知方法を提供する。

【解決手段】 基板の下部に所定のパターンに形成されるヒータ部と、基板の表面に第1、第2電極部を分離して形成させ、その第1電極部上の一部にFe酸化物を含む第1感知部を形成させ、かつ第2電極部上の一部に触媒物質が添加された第2感知部を形成させたことを特徴とするアンモニアガスセンサ。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板と、

前記基板の下部に所定のパターンに形成されるヒータ部と、

前記基板の上部に所定のパターンに形成される第1、第2電極部と、

前記第1電極部の一定領域に形成され、Fe酸化物を含む第1感知部と、

前記第2電極部の一定領域に形成され、触媒物質が添加された第2感知部とを備えることを特徴とするアンモニアガスセンサ。

【請求項2】 前記第1感知部は SnO_2 、 WO_3 、及びFe酸化物から構成されていることを特徴とする請求項1記載のアンモニアガスセンサ。

【請求項3】 前記第1感知部に含まれるFe酸化物は、 Fe_2O_3 又は Fe_3O_4 であることを特徴とする請求項1又は請求項2記載のアンモニアガスセンサ。

【請求項4】 前記第2感知部は SnO_2 、 WO_3 、及びPtで構成されることを特徴とする請求項1記載のアンモニアガスセンサ。

【請求項5】 基板の下部に所定の形状に発熱のためのヒータ部を形成するステップと、

前記基板の上部に所定の形状に第1、第2電極部を形成するステップと、

前記基板上の第1電極部の所定の位置にFe酸化物を包含する第1感知部を形成し、第2電極部の所定の位置に触媒物質が添加された第2感知部を形成するステップと、

前記第1、第2電極部及びヒータ部にそれぞれワイヤを連結するステップとを備えることを特徴とするアンモニアガスセンサの製造方法。

【請求項6】 前記第1感知部は SnO_2 、 WO_3 、及び有機バインダを混ぜ合わせてペースト状にしてスクリーン印刷、乾燥、熱処理を経た後その表面にFe酸化物を形成し、前記第2感知部は SnO_2 、 WO_3 にPtを混ぜ合わせて形成することを特徴とする請求項5記載のアンモニアガスセンサの製造方法。

【請求項7】 基板、ヒータ、電極、アンモニアガスにのみ敏感に反応する第1感知部、アンモニアガスには第1感知部より鈍感であるがその以外のガスには第1感知部と略同じ程度の反応性を有する第2感知部を備えるアンモニアガスセンサを用い、

前記ヒータに電圧を印加して基板を加熱するステップと、

前記第1、第2感知部に電圧を印加して種々のガスに対する前記第1感知部及び第2感知部の抵抗値をそれぞれ測定し、測定された各々の抵抗値を比較し、その比較値でアンモニアの存否を判断するステップと、を備えることを特徴とするアンモニアガス感知方法。

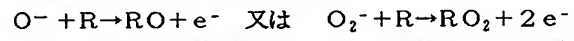
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガスセンサに関する、特にアンモニアガスセンサとその製造方法及びアンモニアガス感知方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、ガスセンサは、大気中の還元性ガスがセンサの感知物質表面に吸着され、センサの表面で酸化／還元反応が生じ、電子交換が行われる一連の過程を経て動作する。すなわち、還元性ガスRが、加熱されたセンサの表面にすでに吸着されていた酸素イオンと反応して、下式のように導電電子を発生させてセンサの電気導電度（抵抗）が変化する。



このような反応は還元性ガス（R）の種類、センサの感知物質の種類、添加触媒の種類と量、動作温度等により変わる。このため、感知しようとするガスの種類に基づいてセンサの感知物質の種類、触媒の種類と量を適切に調整しなければならない。更に、センサの表面を適当な温度に加熱しなければならないので、ヒータをセンサに装着する必要がある。そのため、これに対する経済性且つ耐久性を顧慮しなければならない。

【0003】現在アンモニアガスを選択的に感知可能なガスセンサが殆ど無い。従来は多種のガスにも反応し、かつアンモニアガスをも感知可能なセンサはあった。以下、添付図面に基づき従来の技術のガスセンサを説明する。図1は従来技術によるガスセンサを示す構造図である。ガスセンサは、センサを加熱するためコイル状に巻かれたヒータ2がセラミックチューブ1内に装着され、チューブの外壁に電極3が形成され、リーダー線4が電極3に連結され、電極3上に感知膜5が塗布された構造である。この際、感知膜5は、酸化錫（ SnO_2 ）にパラジウム（Pd）触媒が添加されたもので、アンモニアガスの外に水素（ H_2 ）、アルコール類などの還元性ガスにも反応するため、低濃度のアンモニアを感知するには限界があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このように、従来技術ガスセンサは次の問題があった。

①センサの感度（抵抗変化率）が低いため、低濃度（数十ppm以下）のアンモニアガスを検知しにくい。

②アンモニアガスだけでなく還元性ガスによってもセンサの抵抗が変化するため、アンモニアガスを選択的に感知しにくい。

【0005】本発明は上記問題を解決するためになされたもので、その目的は、低濃度のアンモニアガスを検知できる優れた感度を有するアンモニアガスセンサとその製造方法及びアンモニアガス感知方法を提供することにある。本発明の他の目的は、アンモニアガスに対する選択性を向上させたアンモニアガスセンサとその製造方法及びアンモニアガス感知方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決しようとする手段】本発明に係るアンモニアガスセンサは、基板の下部に所定のパターンに形成されるヒータ部と、基板の上部に所定のパターンに形成される第1、第2電極部と、第1電極部上の一定領域に形成された、Fe酸化物を含む第1感知部と、第2電極部上の一定領域に形成され、触媒物質が添加された第2感知部とを備えることを特徴とする。

【0007】本発明に係るアンモニアガスセンサの製造方法は、基板の下部に所定の形状に発熱のためのヒータ部を形成するステップと、基板の上部に所定の形状に第1、第2電極部を形成するステップと、第1、第2電極部を含む基板上の一定領域にFe酸化物を含む第1感知部と触媒物質が添加された第2感知部とを形成するステップと、第1、第2電極部及びヒータ部にそれぞれワイヤを連結するステップとを備えることを特徴とする。

【0008】本発明に係るアンモニアガス感知方法は、上記センサを使用し、ヒータに電圧を印加して基板を加熱し、第1、第2感知部に電圧を印加して多種のガスに対する第1感知部、第2感知部の抵抗値をそれぞれ測定し、測定された各々の抵抗値を比較し、その比較値にてアンモニアの存否を判断することを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明実施形態のアンモニアガスセンサとその製造方法及びアンモニアガス感知方法を添付図面に基づき説明する。図2は本発明のアンモニアガスセンサの一実施形態による製造工程流れ図である。図2に示すように、まず、原料粉(SnO_2)に添加物質(WO_3)をボールミル等の装置又は手で混合及び粉砕して平均粒度が数 μm 以下になるようにした後有機バインダと混ぜ合わせてペースト状の第1感知物質を作り、 SnO_2 の酸化物半導体と WO_3 に有機バインダを混ぜ合わせてペースト状の第2感知物質を作る。そして、3ロールミルを利用して第1、第2感知物質をスクリーン印刷(後工程で)するに適当な粘度を有するよう調節する。このとき、第1、第2感知物質に添加された有機バインダは後工程のスクリーン印刷後、熱処理工程時に除去される。

【0010】一方、基板はアルミナを使用し、適当な素子のサイズにレーザでスクライビングして素子の製造工程が終わってから個別素子に容易に分離できるように用意する。そして、基板を洗浄した後、白金(Pt)ペーストを用いて基板の上部に第1、第2電極パターンを印刷し、基板の下部にヒータパターンを印刷する。次いで、第1、第2電極及びヒータパターンの形成された基板を乾燥し、約1100℃で熱処理した後、第1電極上の一部分を含む基板の上部の一定領域に第1感知物質で第1感知部を印刷し、第2電極上の一部分を含む基板の上部の一定領域に第2感知物質で第2感知部を印刷する。その後、第1、第2感知部の形成された基板を約1

50℃で30分間乾燥し、空気中で約700℃で1時間程度焼結する。

【0011】そして、第1感知部の表面に FeCl_3 水溶液をコーティングし、且つ第2感知部にPt触媒を添加してから熱処理すると、第1感知部にはFeが酸化されてFe酸化物(Fe_2O_3 又は Fe_3O_4)が残る。このとき、第1感知部の表面に FeCl_3 水溶液をコーティングする工程は選択的に後工程であるワイヤボンディング工程後に行ってもよく、また、第2感知部にPt触媒を添加する工程は初期工程である第2感知物質を作る工程の時に選択的に行ってもよい。次いで、第1、第2電極及びヒータのパッド領域にそれぞれ白金(Pt)ワイヤにてボンディングし、第1、第2電極及びヒータが形成された基板の前裏面をパッケージングすることにより、アンモニアガスセンサを完成する。

【0012】図3aは本発明実施形態のアンモニアガスセンサの表面を示す平面図であり、図3bは本アンモニアガスセンサの裏面を示す平面図である。その構造は、図3aに示すように、基板11の表面の一定領域に第1、第2電極12、13が形成され、基板11の表面の第1電極12の一部分を含む一定領域に第1感知部14が形成され、第2電極13の一部分を含む一定領域に第2感知部15が形成される。この第1感知部14は SnO_2 、 WO_3 、及びFe酸化物(Fe_2O_3 又は Fe_3O_4)で構成され、第2感知部は SnO_2 、 WO_3 、及びPtで構成される。すなわち、第1感知部14は多種のガスのうちアンモニアガスに敏感に反応する感知物質で構成され、第2感知部15は一種の補償部であり、アンモニアガスには相対的に敏感でないがアンモニアガス以外のガスに対しては第1感知部14と同じ程度に反応する感知物質で構成される。そして、図3bに示すように、基板11の裏面の一定領域にはヒータ16が形成されている。

【0013】次に、このような構造を有するアンモニアガスセンサにおける第1、第2感知部の抵抗変化の特性について説明する。まず、ガスに対する第1感知部の抵抗変化を考察してみる。図4は第1感知部でのアンモニア10ppmに対する抵抗変化を示すグラフである。同図に示すようにアンモニアガスによって第1感知部の抵抗が増加することが判る。一般に、n型酸化物半導体感知物質から構成されたガスセンサの場合は還元性ガスにより感知物質の抵抗が減少するが、本発明に係る第1感知部の感知物質は逆に抵抗が増加する。これは、添加された WO_3 及びFe酸化物(Fe_2O_3 又は Fe_3O_4)によってセンサの表面でアンモニアガスが窒素酸化物ガス(NO_x)のような酸化性ガス成分に分解されて、第1感知部内の電子濃度を減少させるからである。

【0014】又、図5はアンモニア濃度に応ずる第1感知部の感度(抵抗変化率)を示すグラフである。同図に示すように、アンモニアガスの一般環境許容値である5

0ppm以下の濃度を十分に感知できるので、アンモニア感知特性が優秀であることが判る。

【0015】更に、図6は種々のガスによる第1感知部の抵抗変化特性を示すグラフである。同図に示すようにアンモニアガス以外の還元性ガス類にも反応するが、一般還元性ガス（アルコール、メタン、プロパン、一酸化炭素など）には抵抗が減少し且つアンモニアガスには抵抗が増加することが判る。一方、第2感知部の場合は、アンモニアガスには抵抗が若干減少し、他の還元性ガスには第1感知部以上に抵抗が減少する特徴がある。すなわち、感知しようとする特定のガス（アンモニア）には抵抗が互いに逆になるか（アンモニアガスに対して第1感知部は抵抗増加、第2感知部は抵抗減少）又は変化率が異なるよう示され、且つその以外のガスには抵抗変化率が略同じに示される第1、第2感知部を用いると、アンモニアガスを選択的に感知することができるものである。

【0016】このような抵抗変化を有するアンモニアガスセンサを用いたアンモニアガス感知方法を以下に説明する。図7は本発明のアンモニアガスセンサを回路的に示す図である。同図に示すように、まず、ヒータに電圧（ V_H ）を印加してアンモニアセンサを200～400℃に加熱する。次いで、第1、第2感知部に電圧（ V_C ）を印加してガスに対する第1感知部の抵抗（ R_s ）と第2感知部の抵抗（ R_c ）との比（ X ）により出力値（ V_{out} ）を測定する。すなわち、出力値 $V_{out} = V_C \cdot (1 / (1 + X))$ 、 $X = R_s / R_c$ と表現できる。

【0017】図8は V_C が5Vであるときの各ガスによる出力値を示すグラフである。同図に示すように、どんなガスも存しない一般的な空気中での抵抗比は0.07Ωであり、出力電圧は4.6V程度である。他の還元性ガスによる出力電圧は一般空気中での値と略同じであり、アンモニアガスの場合のみが約3V値に変化するため、アンモニアガスを選択的に感知可能である。すなわち、第1、第2感知部は他の還元性ガスには抵抗値自体は変わるが変化率は略同じである。しかしながら、アンモニアガスには変化率が明確に異なることが判る。

【0018】このようにして製造されるガスセンサ及びガス感知方法は、2つの感知部を選定し、2つの感知部

の抵抗変化の差を利用する。他の実施形態としてアンモニアガス以外の他のガスの場合も選択的に感知できる。すなわち、適当な感知素子及び補償素子が1つの素子上に形成された構造を有するガスセンサは、周辺ガスのうち特定ガスのみを正確に分離して選択的に感知できるので、多様なガス感知システムに利用することができる。例えば、LNG、LPG等の漏洩警報機に応用すると、既存の半導体式ガスセンサの短所である誤動作を防止することができる。更に、自動車排気ガス分析器等の炭化水素ガスの濃度を測定しようとするシステムにも応用し得る。

【0019】

【発明の効果】本発明のアンモニアガスセンサとその製造方法及びアンモニアガス感知方法においては次の効果がある。

①センサの感度（抵抗変化率）が高いため、数十ppm以下の低濃度のアンモニアガスを十分に感知できるほど感知特性が優秀である。

②感知しようとする特定ガス以外のガスに影響を受けないため、ガスセンサの選択性が優秀である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 従来の技術のガスセンサを示す構造図。

【図2】 本発明実施形態のアンモニアガスセンサの製造工程流れ図。

【図3】 aは、実施形態のアンモニアガスセンサの表面を示す平面図、bは、本発明のアンモニアガスセンサの裏面を示す平面図。

【図4】 実施形態のアンモニアガスセンサにおけるアンモニア10ppmに対する抵抗変化を示すグラフ。

【図5】 アンモニア濃度に応ずるアンモニアガスセンサの感度（抵抗変化率）を示すグラフ。

【図6】 各種のガスによるアンモニアガスセンサの抵抗変化の特性を示すグラフ。

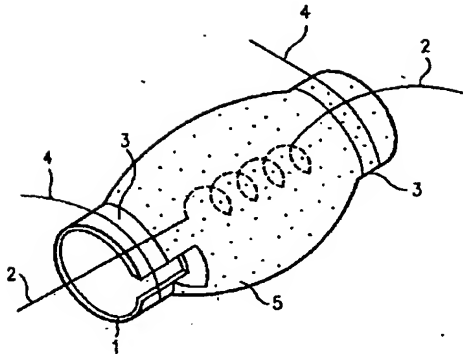
【図7】 実施形態のアンモニアガスセンサを回路的に示す図。

【図8】 各種のガスによる出力値を示すグラフ。

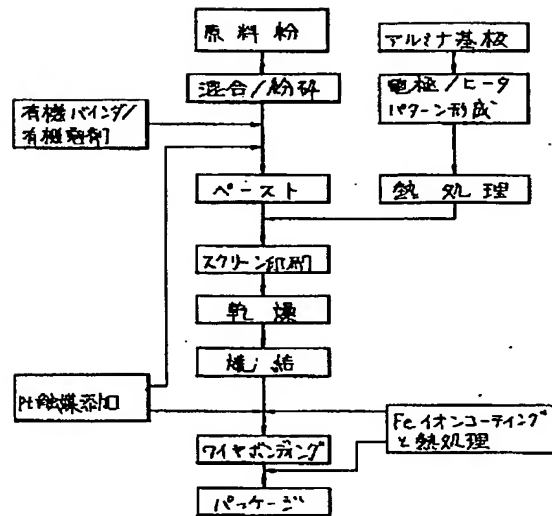
【符号の説明】

11 基板、12 第1電極、13 第2電極、14 第1感知部、15 第2感知部

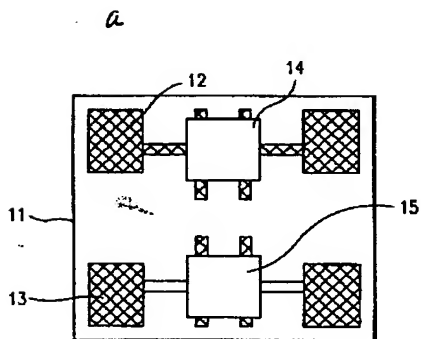
【図1】



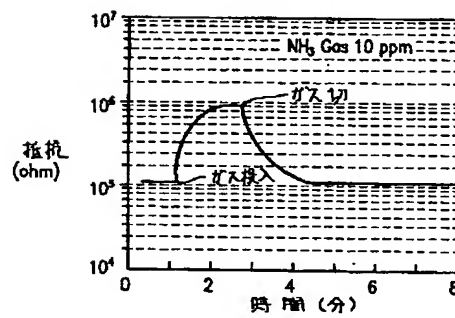
【図2】



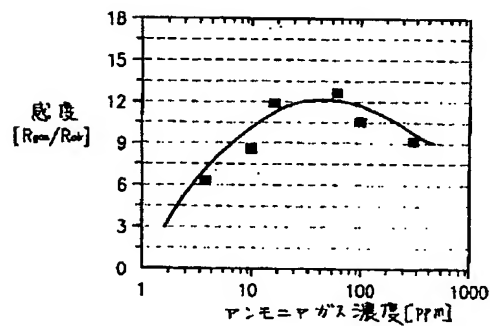
【図3】



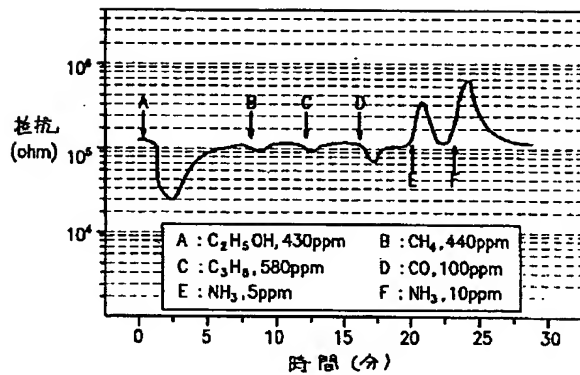
【図4】



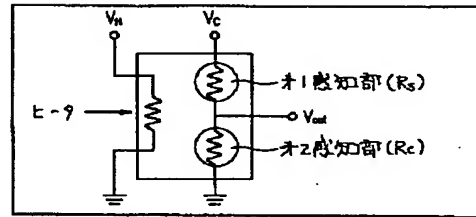
【図5】



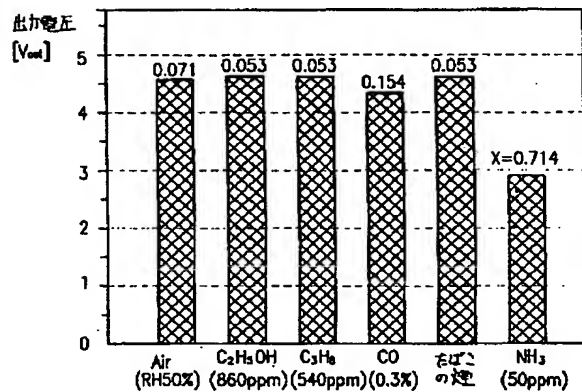
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 チョル・ハン・コン
大韓民国・キョンギード・ヨンインーシ・
スジーアップ・アンドクチュンーリ・(番地
なし)・ヒョンデ アパートメント 110
-502

(72)発明者 ヒョン・キ・ホン
大韓民国・キョンギード・ガチョンーシ・
プリムードン・41・ズゴン アパートメン
ト 903-105

(72)発明者 スン・ヨル・キム
大韓民国・ソウル・ガンアーク・ボンチ
ョン11ードン・196-151 (202)